

聚碳硅烷流变性能的初步研究

王骥洲

指导教师

张颖

厦门大学

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720061152079

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

聚碳硅烷熔体流变性能的时间依赖性研究

An Investigation in Time-dependent Behavior for
Rheological Properties of Polycarbosilane Melt

白雪巍

指导教师姓名: 程 璇 教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2009 年 11 月

论文答辩时间: 2008 年 12 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2009 年 12 月

**An Investigation in Time-dependent
Behavior for Rheological Properties of
Polycarbosilane Melt**

A Thesis Submitted for the Degree of Master of
Engineering at Xiamen University

by

Bai Xue-wei

Supervisor: Cheng Xuan

College of Materials

Xiamen University

2009

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的科研成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（☐），在 年解密后适用本书授权。
2. 不保密（☒）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月

目 录

中文摘要.....	III
英文摘要.....	II
第一章 前言	1
1.1 流变测量	1
1.1.1 实验仪器概述	1
1.1.2 材料的粘弹性	4
1.1.3 时间依赖性	7
1.1.4 本节小结	10
1.2 聚物流变学概述	10
1.2.1 聚物流变性能及研究进展	11
1.2.2 聚合物的触变性及其研究进展	12
1.2.3 聚物流动及其特点	14
1.2.3.1 粘度的影响因素	14
1.2.3.2 粘性流动特点	16
1.2.3.3 假塑性流体	18
1.3 聚碳硅烷概述	21
1.3.1 聚碳硅烷基本性质	21
1.3.2 聚碳硅烷用途	22
1.3.3 聚碳硅烷的流变性能及研究进展	22
1.3.4 存在问题	23
1.4 本课题的研究意义	23
1.5 研究目标及内容	23
第二章 实验材料及测试方法.....	25
2.1 原料.....	25
2.2 预处理.....	25
2.2.1 脱泡预处理	25
2.2.2 预剪切处理	26
2.3 物理化学性能表征	27
2.3.1 软化点的测定	27

2.3.2 分子量及分子量分布的测定	27
2.3.3 红外吸收光谱分析	27
2.4 流变性能表征	27
2.4.1 瞬态和稳态流变测试	28
2.4.2 动态流变测试	28
第三章 结果与讨论	30
3.1 样品预处理效果	30
3.2 瞬态流变性能	33
3.2.1 时间依赖性	33
3.2.2 阶跃实验观测	37
3.2.3 触变环实验观测	40
3.2.4 恢复性实验观测	42
3.2.5 本节小结	45
3.3 稳态流变性能	45
3.3.1 剪切时间及剪切史	45
3.3.2 剪切速率	49
3.3.3 温度	50
3.3.4 分子量	51
3.3.5 本节小结	53
3.4 大振幅振荡下的动态流变性能	53
3.4.1 非线性粘弹性区域的确定	54
3.4.2 振荡频率	55
3.4.3 温度	55
3.4.4 分子量	57
3.4.5 本节小结	58
第四章 结论	59
参考文献	60

CONTENTS

ABSTRACT IN CHINESE.....	I
ABSTRACT	II
CHAPTER 1 INTRODUCTION	1
1.1 Rheological measurements	1
1.1.1 Intrudction to rheological apparatus	1
1.1.2 Viscoelastic materials	4
1.1.3 Time-dependent behaviors	7
1.1.4 Summary.....	10
1.2 Introduction to polymer rheology.....	10
1.2.1 Typical rheological behaviors of polymeric liquid	11
1.2.2 Thixotropy of polymic liquid	12
1.2.3 Flow of polymic liquid	14
1.2.3.1 Factors affecting viscosity.....	14
1.2.3.2 Features of viscous liquid flow.....	16
1.2.3.3 Pseudoplastic fluid.....	18
1.3 Introduction to polycarbosilane.....	21
1.3.1 Basic properties of polycarbosilane.....	21
1.3.2 Applications of polycarbosilane	22
1.3.3 Reaserch progresses in rheology of polycarbosilane melt	22
1.3.4 Remaining questions	23
1.4 Significance of the subject	23
1.5 Research goals and contents.....	23
CHAPTER 2 MATERIAL AND EXPERIMENTAL METHOD.....	25
2.1 Materials	25
2.2 Pretreatments	25
2.2.1 Deaeration.....	25
2.2.2 Preshearing	26
2.3 Physicochemical properties of polycarbosilane.....	27
2.3.1 Measurements of softening temperature.....	27
2.3.2 Measurements of molecular weights and distributions	27

2.3.3 IR spectrum	27
2.4 Characterization of polycarbosilane melt	27
2.4.1 Transient and steady behaviors	28
2.4.2 Dynamic behavior	28
CHAPTER 3 RESULTS AND DISCUSSION	30
3.1 Pretreatment of sample.....	30
3.2 Transient rheological behaviors of polycarbosilane melt.....	33
3.2.1 Time-dependent behavior	33
3.2.2 Test of step-rate shear	37
3.2.3 Test of thixotropic loop	40
3.2.4 Test of recovery	42
3.2.5 Summary.....	45
3.3 Rheological behaviors of polycarbosilane melt in steady simple shear flow.....	45
3.3.1 Effect of shear history	45
3.3.2 Effect of shear rate.....	49
3.3.3 Effect of temperature.....	50
3.3.4 Effect of molecular weight	51
3.3.5 Summary.....	53
3.4 Rheological behaviors under large amplitude oscillatory shear.....	53
3.4.1 Determination of non-linear viscoelastic region	54
3.4.2 Effect of frequency	55
3.4.3 Effect of temperature.....	55
3.4.4 Effect of molecular weight	57
3.4.5 Summary.....	58
CHAPTER 4 CONCLUSIONS.....	59
REFRENECES	60

摘要*

低分子量且多分散的聚碳硅烷是有机先驱体转化法制备碳化硅陶瓷纤维的原料，目前对聚碳硅烷的流变性能并不了解，特别是常规流变学的研究对象一般是高聚物或小分子，对聚碳硅烷低聚物的流变性能的研究非常有限，因此，开展对聚碳硅烷流变性能的研究将有助于调节其熔融纺丝过程，从而提高碳化硅陶瓷纤维的性能。

本论文系统地研究了聚碳硅烷瞬态、稳态和大振幅下的动态流变性能。首先通过高温蒸馏预处理方法进行脱泡预处理，获得了数均分子量为 1170~1350 g/mol 的聚碳硅烷样品，接着对这些样品剪切预处理后进行了瞬态和稳态流变实验，初步考察了聚碳硅烷的一些时间依赖性，最后尝试进行了大振幅的动态流变测试。

瞬态流变测试结果表明：聚碳硅烷熔体具有复杂的时间依赖性。当剪切速率较低 ($0.01\sim 3\text{ s}^{-1}$) 时，剪切应力随剪切时间的增加而减小，表现为典型的触变性；相反，当剪切速率较高 ($5\sim 100\text{ s}^{-1}$) 时，剪切应力则随时间的延长而增大，表现为典型的流凝性。但是当剪切速率为 $3\sim 5\text{ s}^{-1}$ 时，剪切应力随剪切时间的变化幅度很小，呈现出由触变性向流凝性的过渡行为。

稳态流变测试结果表明：聚碳硅烷熔体表现为假塑性流体，虽然与一般高聚物类似，但是常规的高聚物粘度曲线测试对聚碳硅烷不适用。由于聚碳硅烷的分子量较低，其表观粘度对外界条件比高聚物敏感，尤其易受温度、剪切速率、分子量以及剪切史的影响。

大振幅下的动态流变测试结果表明，温度和分子量对聚碳硅烷的储能模量、损耗模量和内耗峰值的影响都很显著。温度降低或分子量增大，储能模量和损耗模量均增大，表明聚碳硅烷熔体的弹性和粘性增大，同时，内耗峰峰值增大且峰位向高频区移动，说明聚碳硅烷由固相向熔融相的转变在较低的复数粘度下进行得更完全。

关键词：聚碳硅烷；粘弹性；触变性

*国家自然科学基金(50532010)和福建省特种先进材料重点实验室基金(2006L2003)共同资助项目

Abstract*

Polycarbosilane appearing as a momentous precursor in preparation of silicon carbide ceramics and fibers owns many idiographic rheological properties because of its low molecular weights and high polydispersion index values. The conventional rheology theories are established based on two extremes, high polymers or small molecules. Limited information is available for such oligomers as polycarbosilane. It is, therefore, very helpful to conduct an investigation in rheological properties of polycarbosilane in order to better control melt-spinning process which is commonly applied for producing silicon carbide ceramics and fibers.

This work was carried to systematically study the rheological and steady-state properties of polycarbosilane. Before each rheological measurement, the high-temperature-distillation and heating-in-vacuum methods were applied to pretreat polycarbosilane in order to remove low molecular weight components and small bubbles generated during the heating process, through which different molecular weights of polycarbosilane samples ranging 1170~1350 g/mol were obtained.

The rheological testing results showed that polycarbosilane melt exhibited complex nonlinear time-dependent behaviors. The shear stress decreased with an increase of shear time when the shear rates were $0.01\sim 3\text{ s}^{-1}$, indicating typical thixotropy; oppositely, the shear stress increased with a decrease of shear time when the shear rates were $5\sim 100\text{ s}^{-1}$, implying typical anti-thixotropy. However, when the shear rates were $3\sim 5\text{ s}^{-1}$, the shear stress varied less dependent on time, appearing a transition change from thixotropy to anti-thixotropy.

The steady-state rheological testing results revealed that an obvious shear thinning phenomenon was observed from the polycarbosilane melt which is similar to conventional high polymers. However, the experimental measurements used to obtained viscosity curves of high polymers were not applicable for viscosity measurements of polycarbosilane. Due

* This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (50532010) and Fujian Key Laboratory of Advanced Materials (Xiamen University) (2006L2003)

to its noticeably lower molecular weights, the apparent viscosity of polycarbosilane melt would be more susceptible to experimental conditions, in particular, more strongly affected by temperature, shear rate, molecular weight and previous shear history.

The dynamic rheological measurements of polycarbosilane melt were preliminarily investigated by performing large amplitude oscillatory tests. It was demonstrated that lower temperatures or higher molecular weights resulted in the larger values of storage modulus and loss modulus, implying that the elastic and viscous properties of polycarbosilane melt are enhanced. The values of loss factor increased simultaneously and the peak position shifted to higher frequency region, suggesting that more complete phase change from solid to melt occurs at smaller complex viscosity.

Key words: polycarbosilane; viscoelastic properties; thixotropy

第一章 前言

1.1 流变测量

流变学是力学的一个新分支，主要研究材料在应力、应变、温度、湿度、辐射等条件下与时间因素有关的流动和变形的规律。一般选择简单流动方式来测定在特定历史下流体的材料函数，如应力、应变、应变速率以及粘度、模量等流变响应特性^[1]。

流变测量主要可以分为三个层次：

(1) 材料的流变学表征。通过测量材料的流变性能与体系组分、结构以及测试条件之间的关系，为材料设计、配方设计、工艺设计提供基础数据。

(2) 工程的流变学研究 and 设计。通过流变测量研究材料制备、加工成型与模具设计制造中的流场及温度场分布，为确定加工工艺参数，设备设计制造提供可靠的定量依据。

(3) 寻找材料的流变方程，发展和检验本构方程。通过流变测量，获得材料流变性能与材料结构参数间的内在联系，由此检验本构方程的优劣，指导本构方程理论的发展。

1.1.1 实验仪器概述

常用的流变测量仪器有毛细管流变仪^[2]、混炼机型转矩流变仪^[3]和旋转流变仪等。以下就对实验仪器的原理和特点及其应用中的优缺点等进行简述。

(一) 毛细管流变仪^[4,5]

毛细管流变仪是目前发展得最成熟、最典型、应用最广泛的流变测量仪。其主要优点在于：操作简单、测量准确、测量范围广阔（剪切速率 $\dot{\gamma}=10^{-2}\sim10^5\text{ s}^{-1}$ ）。毛细管流变仪的基本构造如图 1-1 所示。其核心部分为一套精致的毛细管，具有不同的长径比（通常 $L/D=10, 20, 30, 40$ 等）。物料经加热变为熔体后，在柱塞高压作用下，从毛细管中挤出。根据测量原理的不同，毛细管流变仪又可分为恒速型和恒压型两类。恒压型毛细管流变仪的柱塞前进压力恒定，待测量为物料的挤出速度；恒速型毛细管流变仪的柱塞前进速率恒定，待测量为毛细管两边的压力差^[6]。毛细管流变仪的最广泛应用是测定零剪切粘度以及剪切粘度与剪切速率的关系，但无法准确得出流体在开

始流动和停止流动时的瞬态流动信息，更无法模拟出流体的动态流动模式，也无法得到流体的各种动态流变学参数。

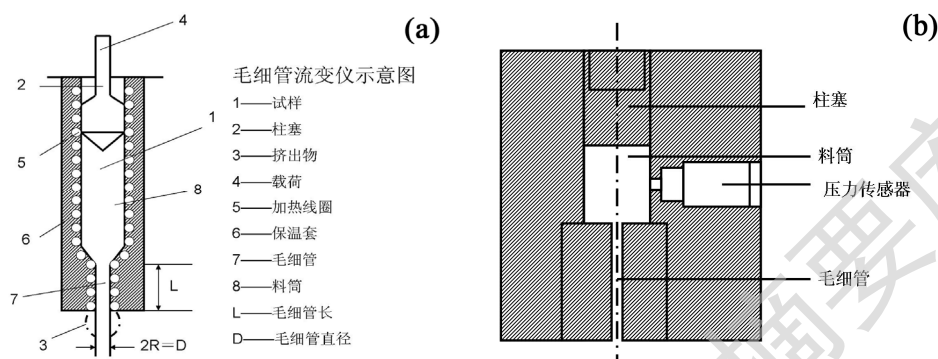


图 1-1 毛细管流变仪的基本构造示意图

(a) 毛细管流变仪示意图 (b) 毛细管及压力传感器的示意图

(二) 混炼机型转矩流变仪^[7-9]

混炼机型转矩流变仪实际上是一种组合式转矩测量仪。除主机外，带有一种小型密炼器和小型螺杆挤出机及各种口模。优点在于可以方便地模拟塑炼、混炼、挤出、吹膜等工艺过程，借以衡量、评价物料的加工行为，研究加工条件中物料结构的变化及各种因素的影响，特别适宜于配方和工艺条件的优化。但混炼机型转矩流变仪无法了解到材料的瞬态和动态流变性能，而且测量结果不够精确，不适用于科学研究。相比之下，混炼机型转矩流变仪的测量结果更具工程意义。

(三) 旋转流变仪^[6,10,11]

旋转流变仪是现代流变仪中的重要组成部分，依靠旋转运动来产生简单剪切流动，可以用来快速测定材料的粘弹性等各方面的流变性能。旋转流变仪的测量范围一般在 $\dot{\gamma}=10^{-2}\sim 10^2\text{ s}^{-1}$ ，比毛细管流变仪的测量范围更窄一些。

旋转流变仪是通过一对夹具的相对运动来产生流动的。引入流动的方法有两种：一种是控制施加的应变，测量产生的应力，称为应变控制型；另一种是施加一定的力矩，测量产生的旋转速度，称为应力控制型。

旋转流变仪的常用夹具有同轴圆筒、锥板和平行板（见图 1-2）等。同轴圆筒的流场是不均匀的，剪切速率随圆筒的径向方向变化。当内外筒间距很小时，同轴圆筒间产生的流动可以近似地认为是简单剪切流动。同轴圆筒适合测量中、低粘度均匀流体的流变性能，但不适用于聚合物熔体、糊剂和含有大颗粒的悬浮液。

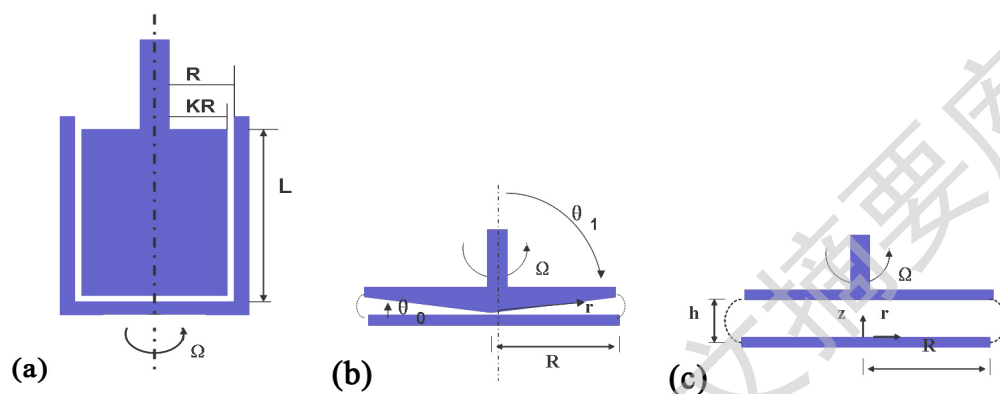


图 1-2 常用夹具结构示意图

(a)同轴圆筒 (b)锥板 (c)平行板

锥板结构是一种理想的测量结构，流场中的剪切速率恒定，测试时仅需很少的样品，体系可以有很好的传热和温度控制。但锥板只能局限在很小的剪切速率范围内，不适合用于多相体系；用锥板测试时上下夹具之间的间距要求不变且很小，因此，锥板也不适合进行温度扫描实验。

平行板结构主要用来测量熔体流变性能。相比锥板结构，平行板的流场是不均匀的，但平行板结构可以用于多相体系，适合变温测量，而且适用的剪切速率范围比锥板结构更宽。

在测试过程中，需要注意以下一些问题。第一，气泡会使实验的结果失真，尤其对法向力的测量结果影响更为严重，因此，在实验过程中要尽量减小气泡的影响；第二，要严格做到对样品的定量，若样品太少，则不能填满夹具之间的空隙，夹具受到剪切应力的面积小于夹具的实际面积，会使测得的结果偏小；若样品太多，在实验过程中很容易脱离体系，流到夹具以外，同样会影响实验结果；第三，要保证样品在上下夹具之间分布均匀。本课题组的前期工作显示，在研究聚碳硅烷的流变性能时采取预先脱泡处理，可以较好地避免气泡的干扰，提高测量结果的精度^[12]。

1.1.2 材料的粘弹性

聚合物是一类粘弹性材料，它的力学行为介于弹性固体和粘性流体之间，弹性固体具有确定的外形和尺寸，在外力作用下发生形变，外力去除后，它能恢复其原来的形状和尺寸。而粘性流体却没有确定的形状和尺寸，在外力作用下发生不可逆流动。聚合物同时具有弹性固体和粘性液体的特征^[13]。聚合物所表现出的粘性和弹性统称为聚合物的粘弹性，是聚物流变性能的重要组成部分。

动态粘弹性是指聚合物在周期性变化的应力（或应变）作用下的力学行为，也称为动态力学性质。动态粘弹行为本身就是非常复杂的分子运动过程，也是聚物流变行为研究的基础，振荡剪切场中本体聚合物的粘弹函数可用 Maxwell 模型理论方程表示^[6]：

$$G'(\omega) = G \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2}, \quad G''(\omega) = G \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (1-1)$$

$$\eta'(\omega) = G \frac{\lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}, \quad \eta''(\omega) = G \frac{\omega \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (1-2)$$

式中， ω 为振动频率， G 为 Maxwell 模型中弹簧的模量， $G'(\omega)$ 为储能模量， $G''(\omega)$ 为损耗模量， $\eta'(\omega)$ 为动态损耗粘度， $\eta''(\omega)$ 为动态储能粘度， λ 为松弛时间。

复数模量 $G^*(\omega)$ 表示物质抵抗剪切形变的能力，定义为^[6]：

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (1-3)$$

损耗角正切 $\tan \delta(\omega)$ 为：

$$\tan \delta(\omega) = G''(\omega) / G'(\omega) \quad (1-4)$$

复数粘度 $\eta^*(\omega)$ 表示物质抵抗动态剪切流动的能力，定义为：

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (1-5)$$

最常用来表示聚物流变性能的参数是剪切粘度，但剪切粘度并不能完整地表达聚物流变性能，因为聚合物熔体在加工流场中多呈现出粘弹特性。因此除了剪切粘度外，还需用以上的参数来表示聚合物的流变性能。在不同的流场中，必须采用不同的流变参数表达。在小振幅动态模式测试中，可以得到材料的储能模量 G' ，损耗模量 G'' ，复数粘度 η^* 以及损耗角正切 $\tan \delta$ 。其中储能模量 G' 表示聚合物在形变过程中由于弹性形变而储存的能量；损耗模量 G'' 表示形变时以热的形式而损耗的能量； $\tan \delta$

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库